

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 03139542 A

(43) Date of publication of application: 13 . 06 . 91

(51) Int. Cl

C08L 23/00
B29C 45/00
C08K 3/00
C08K 5/00
C08L 51/06
// B29K 86:00

(21) Application number: 01250804

(71) Applicant: ROHM & HAAS CO

(22) Date of filing: 28 . 09 . 89

(72) Inventor: ILENDRA CASMIR S
THOMAS MICHAEL FRANZ

(54) IMPROVED INJECTION-MOLDED ARTICLE OF
POLYOLEFIN AND PRODUCT OBTAINED
THEREFROM

injection-molded to obtain an injection-molded article.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain with good workability an injection-molded article with excellent flexural modulus, impact resistance, etc., by compounding a specified amt. of a specified graft copolymer to a polyolefin matrix, melting it by heating and injection-molding it.

CONSTITUTION: A graft copolymer which is a graft copolymer with a polyolefin backbone (e.g. polypropylene) and a methacrylate chain polymer being covalently bonded with this backbone and wherein the methacrylate chain polymer is polymer derived from at least approximately 80 wt.% methacrylate monomer of the formula (wherein R is an alkyl, an alkanol, etc.), and less than approximately 20 wt.% copolymerizable acrylic or styrene monomer and with a wt. average mol.wt. of at least approximately 20,000 and exists by a wt. ratio of approximately 1.9-4.1 to the backbone, is prepd. Then, a resin compsn. contg. approximately 0.2-5 wt.% of this graft copolymer and approximately 60 wt.% polyolefin matrix is prepd. and it is melted by heating and is



⑫ 公開特許公報 (A) 平3-139542

⑬ Int. Cl.^{*}
 C 08 L 23/00
 B 29 C 45/00
 C 08 K 3/00
 5/00
 C 08 L 51/06
 // B 29 K 86:00

識別記号
 LCM
 KDY
 KEG
 LKS

庁内整理番号
 7107-4 J
 2111-4 F
 7167-4 J
 7167-4 J
 7142-4 J
 4 F

⑭ 公開 平成3年(1991)6月13日

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全9頁)

⑮ 発明の名称 ポリオレフィンの改善された射出成形品及びそれから得られた製品

⑯ 特願 平1-250804

⑰ 出願 平1(1989)9月28日

⑱ 発明者 カシミール スタニス アメリカ合衆国、ペンシルバニア州 19047, ハルメビル
ラウス イレンド レ、ペルビュー アベニュー 942⑲ 発明者 トーマス マイケル アメリカ合衆国、デラウェア州 19703, クレイモント,
フランツ ウイスター アベニュー 11⑳ 出願人 ローム アンド ハース カンパニー アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 19105, フイラデル
フィア インデペンデンス モール ウエスト(番地なし)

㉑ 代理人 弁理士 松井 光夫

明細書

1. 発明の名称

ポリオレフィンの改善された射出成形品及
びそれから得られた製品

2. 特許請求の範囲

1.(a) 配合物全重量の少なくとも約60%のポリオ
レフィンマトリックス及び

(b) ポリオレフィン幹及び該幹に共有結合して
いるメタクリレート鎖ポリマーを有するグラフ
ト共重合体であって、上記メタクリレート鎖ポ
リマーが、少なくとも約80重量%の式



(ここでRはアルキル、アリール、置換アルキ
ル、置換アリール、アルカリール又は置換アル
カリールである)のメタクリルエステル単量体
及び約20重量%未満の該メタクリルエステルと
共重合しうるアクリル系又はスチレン系単量体
から導かれたものであり、上記メタクリレート

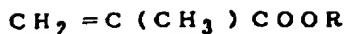
鎖ポリマーは約20,000より大きい重量平均分子
量を有し、かつ上記幹に対し約1:9~約4:
1の重量比で存在するところのグラフト共重合
体を配合物全重量に対して約0.2~約5重量%、
の配合物を含むことを特徴とする射出成形品。

2. ポリオレフィンマトリックスがポリアロビレ
ンであり、ポリオレフィン幹がポリアロビレン
であり、かつRがメチルである請求項1記載の
射出成形品。

3. 配合物がさらに、1以上の有機または無機
フィラーを約40重量%まで含む請求項1記載の
射出成形品。

4. 無機フィラーがタルクである請求項3記載の
射出成形品。

5. (a) i) 配合物全重量の少なくとも約60重量%の
ポリオレフィンマトリックス及び
ii) ポリオレフィン幹及び該幹に共有結合して
いるメタクリレート鎖ポリマーを有するグ
ラフト共重合体であって、上記メタクリレー
ト鎖ポリマーが少なくとも約80重量%の、式



(ここでRはアルキル、アリール、置換アルキル、置換アリール、アルカリール又は置換アルカリールである)のメタクリルエステル単量体及び約20重量%未満の該メタクリルエステルと共に重合しうるアクリル系又はスチレン系単量体から導かれたものであり、上記メタクリレート鎖ポリマーは約20,000より大きい重量平均分子量を有し、かつ上記幹に対し約1:9~約4:1の重量比で存在するところのグラフト共重合体を配合物全重量に対して約0.2~約5重量%

の混合物を溶融加工により混合すること:

(b) 上記溶融加工した混合物を、該混合物を溶融するための手段、該溶融した混合物を射出成形するための手段及び金型を備えた射出成形装置に送ること:

(c) 上記混合物を溶融すること:

(d) 上記溶融混合物を射出成形すること:

および

合体のポリオレフィンとの配合物の改善された射出成形品及びそれから作られた有用な射出成形製品に関する。

【従来の技術】

無極性ポリオレフィン、特に種々の低密度、高密度及び線状低密度形のポリプロピレン、ポリエチレン並びに混合物は、幅広い用途において商業上の主要な製品である。にもかかわらず、市場が十分に答えていない特別の需要がある。ポリオレフィンの加工においては、低い剪断粘度の条件下、例えば熱成形、圧縮成形において、またはプラスチックが冷却されそして剪断速度が低くなった後に加工押出し機の產生品を取り扱う場合に、垂れ下がりに対する抵抗性を改善する手段についての要求がある。1つの特別の要求は、成形品の熱処理中の形状及びサイズの維持についてである。別の要求は、加工中のポリオレフィンの流動性に不都合な影響を与えることなく成形品の剛性を増加せしめることである。

スチレン、メチルメタクリレートなどのビニル

(e) 上記成形した混合物を冷却し、そして上記金型から取り出して射出成形製品を形成すること

を含む射出成形製品の製造方法。

6. マトリックスポリオレフィンがポリプロピレンであり、ポリオレフィン幹がポリプロピレンであり、かつRがメチルである請求項5記載の方法。

7. 配合物がさらに、1以上の有機または無機フィラーを約40重量%まで含む請求項5記載の方法。

8. 無機フィラーがタルクである請求項7記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は広く、ポリオレフィンと混合すると溶融粘度の増大なしに高い引張弾性率及び高い垂れ下がり抵抗性をポリオレフィンに与えることの出来る新規なグラフト共重合体、及びその製法に関する。本発明はさらに、そのようなグラフト共重

合体のポリオレフィンとの配合物の改善された射出成形品及びそれから作られた有用な射出成形製品に関する。

重合可能な単量体をポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体及びエチレン・プロピレン・ジエン三元重合体などのポリオレフィン上へグラフト結合することは、そのような主鎖の実用的調製のルートの発見以来研究されている。気相重合、押出機中での反応及びオレフィン主鎖の過酸化による固体ポリマー上へのグラフト結合並びにペンダント二重結合へのグラフト結合が、試みられた全てのルートである。更に比較的高い分子量のグラフトを、ゲルを生じることなく、比較的良好なグラフト効率(すなわち、結合していないポリマー分子の生成が少ない)で可能にするルート及びそのグラフトポリマーを効率的かつ低コストの方法で調製・単離する実用的方法に対する要求がある。

公知文献には、ポリオレフィン基質に対するメチルメタクリレートホモポリマー及び共重合体のグラフト化物の調製法が記載されているが、本明細書に記載した重合方法の利点、すなわち、新規の高分子量グラフト化物の生成が迅速かつ効率的

であり、しかもゲルは生成せず、生成物の単離が容易であるということについては認識されない。公知文献は、ある種のグラフト化物をポリオレフィンと混合し得ることは教えているが、特に高剪断性能に対してはほとんどあるいは全く影響を与えないで、低剪断溶融及び固体状態特性の両方に対して良い影響を及ぼす本発明の新規グラフトポリマーの予期しない有用性については認識していない。また、公知文献は、本発明のグラフト化物によって与えられる垂れ下がり抵抗性に対する良い効果についても確認あるいは特定していない。そしてポリオレフィンから得た成形品の成形条件または物性において、そのような新規なグラフト共重合体の影響については確認あるいは特定していない。

[発明の構成]

従って、本発明の目的は、ポリオレフィン基体上にメタクリルエステルがグラフト結合した新規グラフトポリマーを作るための改善方法を提供することである。別の目的は、ポリオレフィンホモ

ポリマーまたはポリオレフィン共重合体基体上に比較的高分子量、たとえば少くとも20,000の分子量のメタクリレートポリマーの少なくとも1本の鎖がグラフト結合したグラフト共重合体を提供することである。更に別の目的は、溶融状態及び冷却して固体状態のときに、特にはそのように変性されたポリオレフィンの射出成形に関連して、改善された物理的性能を示す、該グラフト共重合体とポリオレフィンマトリックスとの混合物を提供することである。本発明のさらなる目的は、そのような配合物を射出成形して有用な成形品にすることにより工業製品を製造することである。

前述の目的及び利点が、溶液状態の無極性ポリオレフィン幹上に、約20,000より大きい重量平均分子量を有し、該ポリオレフィンとの重量比が約1:9～約4:1であるポリマーの少なくとも1本の鎖をグラフト化することにより達成される。グラフト共重合体は、少なくとも約80重量%の式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ (Rは置換または無置換のアルキルまたはアリール)のメタクリル

エステル単量体、及び全単量体重量に対して20重量%未満の該メタクリルエステルと共に重合可能なアクリルまたはスチレン単量体から誘導される。これは、一定の低いラジカル濃度、すなわちラジカル「流束」を溶液温度で発生する開始剤とともにメタクリレート単量体をポリオレフィン溶液に添加することにより達成される。これらのラジカルによって単量体の重合が開始され該幹との共有結合が生成される。

得られる共重合体物質(以下、「濃縮物」と略す)は、該物質が作られる方法の結果として、あるいは該物質が作られた後にポリオレフィンと混合され得る。そして、直接あるいはペレット化後望む形に押出することができる。どちらの場合も得られる混合物質は、グラフト化されていない同様のポリマー、すなわち高分子量の鎖または共有的に結合した鎖を有しないポリオレフィンと比較して、溶融粘度が増大することなく比較的高い引張弾性率及び高い垂れ下がり抵抗性を示す。

本発明はまた、比較的大きな重量平均分子量

(M_w)のポリマー鎖を有する共重合体を作る方法に関する。簡単に言えば、本発明方法は、不活性炭化水素溶媒中でポリオレフィンを溶解または膨潤し、少なくとも約140°Cに加熱してポリオレフィンを溶解することを含む。該溶液を搅拌しながら、該溶液の温度で一定の低ラジカル流束(flux)を発生する開始剤とともに単量体を導入する。該ラジカルは、単量体の重合及びポリオレフィン幹上での共有結合の生成を開始する。反応混合物は、溶媒除去により固化することができる。得られた物質、すなわち濃縮物は、鎖がグラフト結合したポリオレフィン、未反応ポリマー、すなわち鎖を有していないポリオレフィン及びグラフト化していないメタクリルエステルポリマーから成る。それは、ペレット化し、別のポリオレフィンと混合して、所望の形に押出することができる。あるいは、反応混合物を揮発除去押出機中で直接押出して溶媒及び残留単量体を蒸発させ、その後ポリオレフィンと混合して押出してシート、チューブなどの形状の製品を作つてもよい。

成形品の製造において有用な改善されたグラフト共重合体に至る発明の合成上の詳細は、われわれが出願中の特願平1-80258号明細に記載されている。具体的な例示はこの中の実施例の項に示されている。

揮発除去工程の前、間または後に、単離されたグラフト共重合体中に存在するのが望ましい適切な添加物をグラフト共重合体溶液／懸濁液中に混合することができる。そのような添加物がグラフト化反応に影響を及ぼさないならば、重合工程の前、間または後に該添加物を加えてもよい。また、グラフト共重合体をマトリックスポリマーと混合するときにそのような添加物を加えてもよい。そのような添加物としては、ベンゾトリアゾール、立体障害アミン、ジアルキルジスルフィドなどのアルキルポリスルフィドなどの光または熱安定剤；滑剤または可塑剤；難燃剤などが挙げられる。好ましくはジ-n-ドデシルジスルフィドまたはジ-t-ドデシルジスルフィドなどのジスルフィドをグラフト共重合体とマトリックスポリマーとの合

計重量に対して約0.001～0.05重量%のレベルで添加してグラフト共重合体のアクリル部分を、マトリックスに添加混合、又は配合及び押出す間の溶融加工中の熱劣化に対して安定化させるのが好ましい。次いで、ヒモ状化、冷却、切断、乾燥及び袋詰めあるいは他の公知の集取方法によって生成物を単離する。

ポリオレフィンおよびグラフト共重合体の濃縮物は、揮発除去中にポリオレフィンを添加するかまたは乾燥した原料物質と押出した物とを混合し、次いで直接、溶融した混合物を射出成形して所望の製品を形成するかまたは混合物を集めてこれを射出成形により所望の物品へと再加工することにより、混合することができる。

混合物組成を規定する一方法は、全組成（ポリオレフィン+グラフト共重合体）の少なくとも約0.2%が規定した分子量範囲内の化学的にグラフト化したアクリルポリマーまたは共重合体であるべきことである。グラフト化アクリルポリマーの最大量は約10%であり、コスト及び混合物のは

とんどの特性を最適にするには、グラフト化アクリルポリマーを約5%までとするのが好ましい。

所望ならば、濃縮物とポリオレフィンとの混合物は、充填剤（無機及び有機）、繊維、耐衝撃調整剤、着色剤、安定剤、難燃剤、及び／または発泡剤によって更に変性されてもよい。フィラーの使用はポリオレフィンの射出成形においては極めて普通である。これは荷重支持（load-bearing）の目的のために使用するのであれば最終物品に剛性を加えるため、そしてコストを下げるために加える。

典型的なフィラーはウォラストナイト、シリカ、カーボンブラック、クレー、タルク等で、好ましくはタルクである。全配合物の40%までの濃度を好適に用いることができる。

ポリプロピレンが本発明のグラフト共重合体で変性される場合、射出成形体で、多數の有用な物品の製造に用いられ得る。予偏射出成形体からのボトル等のブロー成形が、われわれが出願中である特願平第1-80238号明細書に開示されている。

本発明は、ポリオレフィンを直接射出成形して、消費者が使用するために延伸やブロー等のさらなる成形を必要としない物品にすることに関する。そのような物品としては、おもちゃ、景品（ノベルティ）、自動車内装部品、例えばトリムノブ、ドアラッテおよびロックハンドル、接続具、シートベルトラッチカバー、灰皿、フューズボックス等、他の自動車用部品、例えばバンパー、ホイールウェルズ、ライナー、ポンネットの下で使用される部品、例えばフロントガラス洗浄機および他の水性液体用タンク、電気接続具等、医療器具、例えばシリンジおよび止め具、装置部品、例えば洗濯機のリントフィルターハウジング、洗濯機の回転格、すなわち攪拌器、ポンプ部品、送風機のホイール、絶縁体、ファン保護グリル、スイッチハウジング、ハンドル等、家庭用品、例えばボール、カップ、コンテナー、コンテナーのカバー、例えばコーヒーカンのふた、フィルム、テープ、ディスク等の包装用の箱、記録装置用部品、例えばカセット、フィルムスピンドル等、包装使用品、

例えば自動車用ダンネージ、トレー等、工具取手、電気プラグ、手桶、タブ、くず入れ、洗濯物入れ、びん底カップ、ペイントカン、(例えば炭酸飲料用容器の)栓が挙げられる。

以下に示す実施例において、ポリマー濃縮物およびポリマーブレンドが、下記に要約した標準の方法を用いて試験された。実施例は本発明を説明することを意図しており、限定するものではない。特に断わらないかぎり、すべてのパーセントは重量パーセントであり、特に断わらないかぎりすべての試薬は良質な市販の品質である。

実施例 1

本実施例は、グラフト共重合体を多量に製造することを示す。いくつかの調製を一緒にした。これら調製の最後のものを除くすべてにおいて、ラジカルは0.000070モル／1／分の速度(ラジカル流束)で発生される。単量体及び開始剤は120分間かけて供給され、反応の終りにおける理論(100%転化)固体分は50%である。DTBPはジ(I-ブチル)バーオキシドである。

次にそれを、やはり150°Cで加圧下にある第二の反応器に移した。移す間に、320gの炭化水素溶剤中の80gのジ-t-ドデシルジスルフィド溶液を第二反応器に加えた。またこの移す間に、4.53kgの炭化水素溶剤を三度、反応器に供給した。この第二反応器中の物質を、20.3mmウェルディングエンジニアズ(Welding Engineers)二軸押出機に供給し、そこで揮発除去を行った。

揮発除去の間に、次のバッチを反応器中で調製した。それを押出機供給器に移し、一方で押出しを続けた。この方式で、いくつかのバッチを「半バッチ」法で、即ち押出機に連続供給しながら反応器ではバッチ式に作った。

配合物の最後の調製においては、ラジカル流束は0.000050であった(42g DTBP + 第一供給物中の炭化水素溶剤の858g、73g DTBP + 第二供給物中の炭化水素溶剤の1502g)。

実施例1の出来上りの配合物は、上述のように作られた13バッチ及び最後の変法の1バッチからペレットを配合して作られた。個々のバッチか

ビッチ付羽根タービン攪拌装置を備える380L反応器に86.4kgの炭化水素溶剤及び34.5kgのポリプロピレンホモポリマー($M_r = 4$)を入れた。3サイクルで酸素除去(真空にしてガス除去、次に窒素で大気圧まで加圧)した後に、窒素で103kPaに加圧し、150°Cに2時間かけて加熱した。バッチを150°Cに3時間保持しながら、241kPaの圧力を維持した。二つの溶液を15分間かけて加えた。第一の溶液は841gの炭化水素溶剤中の59gのDTBPより成る。第二の溶液は0.32kgのエチルアクリレートと6.14kgのメチルメタクリレートより成る。次に第一の溶液の添加をより低い速度で続けて、105分間かけて更に103gのDTBP及び1479gの炭化水素溶剤を供給した。同時に2.26kgのエチルアクリレート及び43.0kgのメチルメタクリレートの単量体添加を105分間かけて続けた。反応発熱が温度を約160°Cに上げた。供給が完了してから、5kgの炭化水素溶剤を反応混合物に供給した。

反応混合物を更に30分間反応容器中に保持した。

らの全てのサンプルは、ポリプロピレンでテストした時に、許容される垂れ下り抵抗性を与えた。

実施例 2

本実施例は、有用なグラフト共重合体添加物を含むポリオレフィンの成形配合物を射出成形する1つの方法を示す。ポリプロピレンの射出成形をニューバリー(Newbury)射出成形機で、ASTMファミリーモールドで行った。成形すべき物質を60°Cで16時間乾燥した。第1のバレルゾーンは204°Cに設定し、他の2つのバレルゾーンおよびノズルは218°Cに設定した。ラム時間は3秒に設定し、射出は15秒のサイクルで、全工程は45秒であった。射出圧力は2100KPaであり、背圧は690KPaであった。スクリュー速度は100 rpmであった。成形定盤(mold platen)はいずれも60°Cに設定した。

実施例 3～19

これらの実施例は、様々な組成及びメルトフロー速度のポリプロピレンの射出成型を教示する。このポリプロピレンは本発明のグラフトコポリマーを含む。これら2つの実施例においては、充

換量20%で板状タルクも存在する。

ポリプロピレンは、往復スクリュー射出成型器例えは西独ロスバーグ (Lossburg) のアーバークマシエンファブリック (Arburg Maschinen Fabrik) 社のモデル221 - 51 - 250 を用いて、有用な物品に射出成型できる。テストサンプルの調製において、押出機は、様々なテストピースを形成するASTM金型を備えている。成型のために選ばれた該条件は、様々なマトリックス及び変性マトリックスポリマー全体に亘り変更しなかったが、成型においては何の困難もみられなかった。第1表は成型された配合物を記載し、第2表は成形条件を教示している。第3表は弾性率の値を示し、第4表はダイナタップ (Dynatup) 耐衝撃性のデータを示し第5表は変性ポリマー及び対照の熱変形温度の値を示す。

以下の射出成型ポリマー及び配合物の表において、全てのサンプルは1又は5重量%の実施例1のグラフトコポリマーを含む。ポリプロピレンマトリックス樹脂は以下の実施例に記載されている。

HPはホモポリマーであり、CPはコポリマーであり、数はnfr 値である。全材料は溶融物として予備配合された。ただし、粉末からの乾式配合物は直接成形した。(C)は未変性対照であり、(CT)はタルクを含むグラフトコポリマーを含まない対照である。

すべてのテスト法はASTM標準法であった。曲げ弾性率及び応力はASTM標準法 - D 790、荷重下での熱変形温度はASTM標準法 - D 648、ダイナタップ耐衝撃性はASTM標準法 - D 3763に従って夫々測定した。

第1表は未変性かつ予備コンパウンドした配合物のメルトフロー速度 (nfr) をも含む。多くの場合、nfr は、本発明のグラフトコポリマーの存在下で変化しないか、あるいはわずかに減少する。従って、これらの中间的な剪断条件下での溶融粘度が大きく増大することはない。このnfr はASTM標準法D - 1238、条件L (230°C; 298.2 kPa)の下で測定し、その単位は押出量 (g) / 10 分である。

第1表

実施例	マトリックス	グラフトコポリマー		タルク (%)	乾式配合か?	nfr
		(%)				
3 (C)	HP, 4	-	-	-	-	4.40 , 4.06
4	HP, 4	5	-	-	-	6.07
5	HP, 4	5	-	-	YES	
6 (CT)	HP, 4	-	20	-	-	
7	HP, 4	5	20	-	-	4.47
8 (C)	CP, 4	-	-	-	-	3.75
9	CP, 4	5	-	-	-	
10	CP, 4	5	-	-	YES	
11 (C)	CP, 2	-	-	-	-	2.37

第1表 (継続)

実施例	マトリックス	グラフトコポリマー		タルク (%)	乾式配合か?	nfr
		(%)				
12	CP, 2	5	-	-	-	2.02
13	CP, 2	5	-	-	YES	
14 (C)	CP	-	1	-	-	2.92
15	CP	-	5	-	-	2.04
16	CP	-	5	-	-	2.12
17 (C)	CP	-	1	-	-	2.33
18	CP	-	5	-	-	3.81
19	CP	-	5	-	-	2.16

第 2 表

ポリプロピレンの射出成型条件
シリンド温度 (°C) (設定値/測定値)

供給原料 : 216/216 坪量 : 216/216
 圧縮 : 216/216 ノズル : 216/216
 金型温度 (°C)
 固定部 : 49/49 可動部 : 49/49
 サイクル時間 (秒)
 射出 : 14 金型開放 : 0.5
 硬化 : 14 全サイクル : 0.5
 金型閉 : 1.2
 機械読み:
 スクリュー速度 (rpm) : 400
 背圧 (kPa) : 172
 射出 (第1段階) (kPa) : 861

た配合物の衝撃強さの増加を示している。

第3表からの曲げ弾性率のデータはグラフトコポリマーの剛化作用(stiffening effect)を示している。結果はメガパスカル(MPa)で示されている。

第 3 表

実施例	曲げ弾性率 (MPa)	応力 (最大: MPa)
3 (C)	1470.6	43.8
4	1744.4	47.5
5	1783.1	46.9
6 (CT)	2768.0	52.0
7	2867.0	54.5

第4表ではテストした配合物及び対照に対する種々の温度でのダイナタップ耐衝撃性のデータ(ジュール)を始めた。このデータは、一般に予備配合した材料に関するわずかに改善された耐衝撃性、グラフトコポリマーとマトリックスポリマーとの乾式配合物の成型の際の衝撃強さの低下、及び該グラフトコポリマーをも含タルクで改質し

第 4 表

各テスト温度下でのダイナタップ耐衝撃性 (J)

実施例	23	15	5	-5
3 (C)	4.9±2.7	4.4±1.5	3.8±0.3	2.6±0.41
4	5.7±3.4	4.6±0.8	2.7±1.5	3.4±1.09
5	3.4±1.1	2.0±0.5	1.9±1.0	1.5±0.41
6 (CT)	3.0±0.5	3.4±0.8	4.2±1.6	5.0±2.5
7	1.9±0.5	4.1±2.3	4.8±1.8	5.0±2.5
8 (C)	40.0±0.5			
9	43.9±0.4			
10	14.0±6.4			
11 (C)	37.9±1.8			
12	43.1±10.3			
13	32.4±9.5			
14 (C)	36.7±0.4			
15	36.3±1.1			
16	37.1±0.7			
17* (C)	13.3±10.7	----	3.3±0.8	2.7±0.2
18	4.9±0.7	----	3.0±1.4	3.0±0.8
19	7.6±3.7	----	3.3±0.8	3.5±1.1

* 室温での大きな標準偏差があると思われる。

第5表は一連のものに対する熱変形及び硬度値を示す。一貫していないが、変性ポリマーはわずかに高い熱変形温度及び硬度を示すと思われる。

実施例	各負荷の下での、2°C/分での熱変形		ロックガラス温度 °C	ガラス硬度 1645KPa
	411KPa	1645KPa		
3 (C)	110.9	61.0	58.4	56.5
4	113.8	63.3	60.7	59.3
5	117.3	68.7	57.9	46.9
6 (C)	128.2	76.8	57.3	64.7
7	124.7	81.9	65.4	63.7

実施例 20~21

本実施例は、実施例1の添加物の5%を用いた場合と用いない場合の押出しシート樹脂のために設計された、メルトインデックス2.7 の市販のポリプロピレン(PP)ホモポリマー樹脂を射出成形したサンプルの特性を示した。この組み合わせでは、いくらか良好な流動性が達成され、垂れ下がり抵抗性は向上したが、他の特性は本質的に変化しなかった。これと以下の2つのサンプルでは、配合物およびコントロールはASTMテストブラークに成形した。

これらはボーイ(boy)射出成形機で、50メートル トンの圧力で、62.4gの射出能力を用いて成形した。成形はテストピースの全シリーズを製造する標準ASTM成形であった。成形は、サイクル時間45.5秒、可塑化スクリュー速度250 rpm、射出スクリュー速度150 rpm および溶融温度約232 ~246 °Cで行った。成形圧力は17.5 kg/cm² および保持圧力は14kg/cm² であった。

第6表

物 性	実施例20 PPのみ	実施例21 5.0%添加
垂れ下がりの傾き	0.10	0.02
メルトフロー速度 (g/10 分)	2.3	2.8
引張り弾性率 (kg/cm ² × 10 ⁻⁴)	1.88	1.80
降伏点伸度 (%)	7.0	6.8
曲げ弾性率 (kg/cm ² × 10 ⁻⁴)	2.30	2.17
HDT (°C) (4.6kg/cm ² での)	141	138
HDT (°C) (18.6kg/cm ² での)	82	81
ノッチ付アイソット 衝撃強度(kg-cm/cm)		
23°C	2.67	2.56
-29°C	2.29	2.35
ノッチ無アイソット 衝撃強度(kg-cm/cm)		
-29°C	5.0	4.9
グロス (60度での読み)	79.2	69.0

実施例 22~25

本実施例は、種々の濃度のグラフト共重合体を含むそして含まない、核剤を含んだ、メルトインデックスが2.0のポリプロピレンの市販のホモポリマーを射出成形したサンプルの特性を示した。ここで、十分な加工が、垂れ下がり抵抗性における期待された改善および衝撃強度の若干の増加を伴うことがみられた。実施例1のグラフト共重合体の濃度1、2.5及び5%が用いられ、成形は実施例20と同様に行った。

	実施例22 (2.0-%) 0%	実施例23 (2.5-%) 0%	実施例24 (5-%) 5%	実施例25 (7.5-%) 7.5%
物性 引張弾性率 ($\epsilon/\epsilon_0 \times 10^{-4}$) ノット付7Y付衝撃強度23°C (kg/cm ²)	1.76	1.79	1.87	1.74
伸び率(%) ヘイズ(H) 全白色光透過性(%)	3.3 77.7 73.6	4.7 85.1 73.8	4.2 89.5 73.5	5.0 93.9 72.5
溶融強度、 垂れ下がりの傾き	0.17	—	0.08	0.04

実施例 26~27

本実施例はタルク40%を含む、呼称(nominal)

メルトイントックス1.5の射出成形したポリプロピレンの特性を示した; 变性していない全部ポリプロピレンのものとポリアプロビレンへのメチルメタクリレートのグラフト共重合体を6%含む配合物との比較を示した。硬い、より高い軟化性の組み合わせが得られたが、耐衝撃性においていくらかの減少がみられた。メルトフロー速度は影響されなかったが、垂れ下がり抵抗性は改善された。グラフト共重合体は実施例1のものであり、成形は実施例20と同様に行った。

第8表

物性	実施例26 0%グラフト	実施例27 6.0%グラフト
メルトフロー速度 (g/10分)	1.7	1.8
降伏点引張り強度 (kg/cm ²)	247	271
降伏点伸び(%)	11.6	6.8
引張り弾性率 (kg/cm ² × 10 ⁻⁴)	1.31	1.63
曲げ弾性率 (kg/cm ² × 10 ⁻⁴)	2.96	3.64
H.D.T.(°C) (4.6Kg/cm ² での)	106	113
ノット付アイソット 衝撃強度(kg-cm/cm) 23°C	29	13.8
ダイナタップ 衝撃強度(kg-cm) 23°C	52.9	27.8
5°C	22.6	14.7
溶融強度、 垂れ下がりの傾き	0.016	0.00